

10 Rec

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP03/05353

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 8日

出願番号
Application Number: 特願2002-198615
[ST. 10/C]: [JP2002-198615]

REC'D 22 AUG 2003

WIPO

PCT

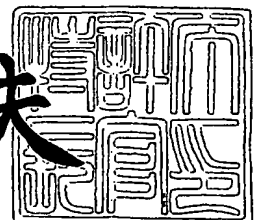
出願人
Applicant(s): 三菱重工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 200201588

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 野島 繁

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 安武 聡信

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 渡辺 悟

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 米村 将直

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 大本 節男

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 石橋 直彦

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 藤川 圭司

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 近藤 正實

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-130315

【出願日】 平成14年 5月 2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池システム及びそのパージ方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、前記燃料改質装置のバーナ排ガスに酸化還元可能な酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記酸素吸着剤がクロム Cr、マンガン Mn、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、亜鉛 Zn のいずれか 1 種またはこれらの 2 種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、前記燃料改質装置のバーナを動作させたまま前記燃料電池システムを停止し、前記酸素吸着剤により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、前記バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、酸素を吸着した前記酸素吸着剤を、次のパージ時まで、余剰の改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、酸素を吸着した前記酸素吸着剤を、次の改質運転時に改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、酸素を吸着した前記酸素吸着剤を、次の改質運転時に改質用燃料で還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか 1 項において、前記バーナ排ガスを前記燃料改質装置に導入する前に、前記酸素吸着剤で酸素を取り除くことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれか 1 項において、前記バーナ排ガスを前記燃料改質装置内の CO 変成触媒層に導入する前に、前記酸素吸収剤で酸素を

取り除くことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 9】 請求項 1～6 のいずれか 1 項において、前記バーナ排ガスを前記燃料改質装置内の改質触媒層に導入する前に、前記酸素吸収剤で酸素を取り除くことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 10】 燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、前記燃料改質装置のバーナ排ガスを酸素吸収液に通して酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 11】 請求項 10 において、前記酸素吸収液が NaSO_3 であることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 12】 請求項 10 又は 11 において、前記燃料改質装置のバーナを動作させたまま前記燃料電池システムを停止し、前記酸素吸収液により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、前記バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 13】 請求項 10～12 のいずれか 1 項において、酸素を吸収した酸素吸収液を定期的に新しい酸素吸収液に交換することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 14】 燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、前記燃料電池のアノード排ガスをアミン水溶液に通して CO_2 を吸収させ、その後、アミン水溶液を加熱して CO_2 を取り出すことで、 CO_2 を前記不活性ガスとすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 15】 請求項 14 において、燃料電池システムの運転中に、アノード排ガスをアミン水溶液に通してアノード排ガス中に含まれる CO_2 を吸収させ、燃料電池システムの停止時に、 CO_2 を吸収したアミン水溶液を加熱することで CO_2 を取り出すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 16】 請求項 14 又は 15 において、燃料電池システムの停止時に、前記残留物質を水蒸気でパージし、この水蒸気によるパージの終了後に前記燃料改質装置のバーナに空気のみ流し、燃料改質装置の温度を水蒸気によるパー

ジ終了時よりも下げ、次いで、前記残留物質を不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 17】 請求項 14～16 のいずれか 1 項において、アミン水溶液に通した前記ガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 18】 請求項 14～17 のいずれか 1 項において、アミン水溶液から取り出した前記 CO_2 中の水分を回収し、前記アミン水溶液に戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 19】 請求項 1～18 のいずれか 1 項において、前記残留物質を、まず水蒸気でパージし、次いで前記不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 20】 請求項 19 において、水蒸気で前記残留物質をパージする際、機内の酸化を防止するに足りる微量だけ、改質対象の燃料を前記水蒸気に混入させることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 21】 請求項 1～20 のいずれか 1 項において、燃料電池システムを起動する際、最初は、燃料改質装置のバーナのみ動作させて燃料改質装置を昇温させ、燃料改質装置の昇温途中で、水蒸気に機内の酸化を防止するに足りる微量だけ改質対象の燃料を混入させ、燃料改質装置の昇温完了後、改質対象の燃料を燃料電池の動作に応じて供給することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法。

【請求項 22】 燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、前記燃料改質装置のバーナから排出されたガスを前記燃料改質装置内へ導入させるための管路と、前記バーナ排ガスから酸素を取り除いて不活性ガスを生成させるための酸化還元可能な酸素吸着剤とを具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 23】 請求項 22 において、前記酸素吸収剤がクロム Cr 、マンガ Mn 、鉄 Fe 、コバルト Co 、ニッケル Ni 、銅 Cu 、亜鉛 Zn の 1 種またはこれらの 2 種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 24】 請求項 22 又は 23 において、酸素を吸着した酸素吸着剤

を還元する手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 25】 請求項 22～24 のいずれか 1 項において、前記酸素吸着剤を前記燃料改質装置の外部の前記管路に設置することにより、不活性ガス生成手段を構成することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 26】 請求項 22～24 のいずれか 1 項において、前記酸素吸着剤が前記燃料改質装置内の改質触媒層と CO 変成触媒層との間に設置されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 27】 請求項 22～24 のいずれか 1 項において、前記酸素吸着剤が前記燃料改質装置内の改質触媒層の上流側に設置されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 28】 請求項 22～24 のいずれか 1 項において、前記酸素吸着剤が前記燃料改質装置内の改質触媒層に混合されていることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 29】 燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸素吸収液を含み、この酸素吸収液により前記燃料改質装置のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 30】 請求項 29 において、前記酸素吸収液が NaSO_3 であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 31】 燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、アミン水溶液及びこのアミン水溶液を加熱する加熱手段を含み、前記アミン水溶液で前記燃料電池のアノード排ガスから CO_2 を吸収し、前記加熱手段でアミン水溶液を加熱して CO_2 を採り出す不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 32】 請求項 31 において、前記アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 33】 請求項 31 又は 32 において、前記アミン水溶液から取り出した CO_2 を冷却して水分を回収する手段と、前記回収した水分を前記アミン

水溶液に戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 34】 請求項 22～33 のいずれか 1 項において、前記残留物質を水蒸気でパージする手段を更に具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 35】 請求項 34 において、機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を前記水蒸気に混入させる手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 36】 請求項 31～33 のいずれか 1 項において、前記水蒸気によるパージの終了後から前記不活性ガスによるパージの開始までの間に前記燃料改質装置のバーナに空気のみ流し、燃料改質装置の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げる手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃料電池システム内に残留する可燃性ガスや水分を不活性ガスでパージし排除する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池システムは主として燃料改質装置と燃料電池から構成され、分散電源として注目されている。燃料改質装置は都市ガス等の燃料を水素リッチなガス（以下、改質ガス）に変え、燃料電池に与える。燃料電池は改質ガスと空気等の酸素含有ガスとの化学反応により電気を発生する。

【0003】

このような燃料電池システムを停止した場合、燃料改質装置や配管など、燃料電池システム内の各所に可燃性ガス（ H_2 、 CO 、 CH_4 など）や水分が残留する。残留した可燃性ガスをそのままにしておくと漏洩の可能性がある。また、残留した水分をそのままにしておくと、冷却により凝縮して触媒に結露し、起動時に触媒が乾燥し、結露と乾燥の繰り返しで触媒が劣化する可能性がある。そこで、燃料改質装置内に不活性ガスを充填して残留した可燃性ガスや水分を予めパージしておく必要がある。以下、燃料電池システム内に残留する可燃性ガス及び水分

を、残留物質と総称する。

【0004】

残留物質をパージする方法として、以下に示す従来の技術 (1) (2) (3) が知られている。

(1) 特開 2000-277137 号公報では、空気を原料（あるいは改質ガス）と燃焼反応させることで、窒素及び CO_2 が主成分となった不活性ガスを製造する。製造した不活性ガスをタンクに貯蔵しておき、パージ時にタンクから取り出して燃料改質装置内に充填し、残留物質をパージする。

(2) 特開 2000-277138 号公報では、発電用燃料電池とは別に、不活性ガス生成用の第 2 燃料電池を用意しておき、この第 2 燃料電池により、改質ガスと空気（あるいは発電用燃料電池のカソードから排出される排空気）とで発電すると同時に、空気中の酸素を消費させることで、窒素リッチな（酸素濃度が低い）不活性ガスを製造し、燃料改質装置内の残留物質をパージする。

(3) 特開 2001-277137 号公報では、不活性ガスを用いず、多量の空気を燃料改質装置内に導入することで、残留物質を空気で直接パージする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の技術 (1) のように、空気と原料または改質ガスを燃焼させても、不活性ガスの酸素濃度を完全にゼロにするのは困難であり、却って、パージにより酸素が燃料電池システム内に残留することになる。その理由は、空気中の酸素をなくすには過剰の原料や改質ガスが必要（空気比 < 1.0 ）であり、不活性ガス中に可燃性ガスが残留してしまい、逆に、可燃性ガスを残留させない空気比 ≥ 1.0 の条件では、酸素が残留してしまうからである。また、従来の技術 (2) ように、不活性ガス生成用の第 2 燃料電池を用いても、不活性ガスの酸素濃度を完全にゼロにするのは困難であり、やはり、パージによって酸素が燃料電池システム内に残留することになる。その理由は、燃料電池の反応では空気中の酸素を濃度ゼロまで消費させるのが不可能なためである。従来の技術 (3) では、パージによって、酸素を多量に含む空気がそのまま、燃料改質装置内に残留する。

【0006】

このように、酸素を含有する不活性ガスで改質装置内をパージすると、ガス中の酸素がCO変成反応に用いられるLTS触媒等の劣化原因となる。特に、燃料電池システムが分散電源として種々の場所に設置され、日々起動と停止を繰り返される可能性が高いことを考えると、不活性ガスの酸素濃度は極力低いことが望まれる。

【0007】

また、従来の技術(1)では不活性ガスの貯蔵タンクを余分に必要とし、従来の技術(2)では不活性ガス生成用の燃料電池を余分に必要とするため、燃料電池システムのコンパクト化に悪影響を及ぼし、かつ、コストアップにつながる。これは、燃料電池システムを分散電源として多くの場所に設置する場合、不利である。

【0008】

本発明は上述した従来の技術(1)(2)(3)の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、燃料電池システム内に酸素を残留させることなくパージを行うことができる技術を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する第1発明～第36発明のうち、第1発明～第21発明は燃料電池システムのパージ方法であり、第22発明～第36発明は燃料電池システムである。

【0010】

第1発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質装置のバーナ排ガスに酸化還元可能な酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする。

第2発明は、第1発明において、前記酸素吸着剤がクロムCr、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Znのいずれか1種またはCu/Zn混合物などこれらの2種以上の組み合わせであることを特徴とする

燃料電池システムのパージ方法である。その中でもCuがより好ましい。

第3発明は、第1発明において、燃料改質装置のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸着剤により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第4発明は、第1発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次のパージ時までに、余剰の改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第5発明は、第1発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次の改質運転時に改質ガスで還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第6発明は、第1発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次の改質運転時に改質用燃料で還元することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第7発明は、第1発明において、前記バーナ排ガスを前記燃料改質装置に導入する前に、前記酸素吸着剤で酸素を取り除くことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第8発明は、第1発明において、前記バーナ排ガスを前記燃料改質装置内のCO変成触媒層に導入する前に、前記酸素吸収剤で酸素を取り除くことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第9発明は、第1発明において、前記バーナ排ガスを前記燃料改質装置内の改質触媒層に導入する前に、前記酸素吸収剤で酸素を取り除くことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

【0011】

第10発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質装置のバーナ排ガスを酸素吸収液に通して酸素を取り除くことで、前記不活性ガスを生成することを特徴とする。

第11発明は、第10発明において、前記酸素吸収液がNaSO₃であること

を特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第12発明は、第10発明において、燃料改質装置のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸収液により生成した不活性ガスで前記残留物質をパージし、その後、バーナを停止することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第13発明は、第10発明において、酸素を吸収した酸素吸収液を定期的に新しい酸素吸収液に交換することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

【0012】

第14発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料電池のアノード排ガスをアミン水溶液に通して CO_2 を吸収させ、その後、アミン水溶液を加熱して CO_2 を取り出すことで、 CO_2 を前記不活性ガスとすることを特徴とする。

第15発明は、第14発明において、燃料電池システムの運転中に、アノード排ガスをアミン水溶液に通してアノード排ガス中に含まれる CO_2 を吸収させ、燃料電池システムの停止時に、 CO_2 を吸収したアミン水溶液を加熱することで CO_2 を取り出すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第16発明は、第14発明において、燃料電池システムの停止時に、前記残留物質を水蒸気でパージし、水蒸気によるパージの終了後に燃料改質装置のバーナに空気のみ流し、燃料改質装置の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げ、次いで、前記残留物質を不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第17発明は、第14発明において、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第18発明は、第14発明において、アミン水溶液から取り出した CO_2 中の水分を回収し、アミン水溶液に戻すことを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

【0013】

第19発明は、第1発明、第10発明または第14発明において、前記残留物質を、まず水蒸気でパージし、次いで前記不活性ガスでパージすることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第20発明は、第19発明において、水蒸気で前記残留物質をパージする際、機内の酸化を防止するに足る微量だけ、改質対象の燃料を水蒸気に混入させることを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

第21発明は、第1発明、第10発明または第14発明において、燃料電池システムを起動する際、最初は、燃料改質装置のバーナのみ動作させて燃料改質装置を昇温させ、燃料改質装置の昇温途中で、水蒸気に機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を混入させ、燃料改質装置の昇温完了後、改質対象の燃料を燃料電池の動作に応じて供給することを特徴とする燃料電池システムのパージ方法である。

【0014】

第22発明の燃料電池システムは、燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、前記燃料改質装置のバーナ排ガスを前記燃料改質装置内へ導入する管路と、前記バーナ排ガスから酸素を取り除いて不活性ガスを生成させるための酸化還元可能な酸素吸着剤とを具備することを特徴とする。

第23発明は、第22発明において、前記酸素吸収剤がクロムCr、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Znの1種またはCu/Znなどこれらの2種以上の組み合わせであることを特徴とする燃料電池システムである。その中でもCuがより好ましい。

第24発明は、第22発明において、酸素を吸着した酸素吸着剤を還元する手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第25発明は、第22発明において、前記酸素吸着剤を前記燃料改質装置の外部の前記管路に設置することにより、不活性ガス生成手段を構成することを特徴とする燃料電池システムである。

第26発明は、第22発明において、前記酸素吸着剤が前記燃料改質装置内の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置されていることを特徴とする燃料電池

システムである。

第 27 発明は、第 22 発明において、前記酸素吸着剤が前記燃料改質装置内の改質触媒層の上流に設置されていることを特徴とする燃料電池システムである。

第 28 発明は、第 22 発明において、前記酸素吸着剤が前記燃料改質装置内の改質触媒層に混合されていることを特徴とする燃料電池システムである。

【0015】

第 29 発明の燃料電池システムは、燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸素吸収液を含み、この酸素吸収液により燃料改質装置のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする。

第 30 発明は、第 29 発明において、前記酸素吸収液が NaSO_3 であることを特徴とする燃料電池システムである。

【0016】

第 31 発明の燃料電池システムは、燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、アミン水溶液及びこのアミン水溶液を加熱する加熱手段を含み、前記アミン水溶液で燃料電池のアノード排ガスから CO_2 を吸収し、前記加熱手段でアミン水溶液を加熱して CO_2 を採り出す不活性ガス生成手段を具備することを特徴とする。

第 32 発明は、第 31 発明において、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第 33 発明は、第 31 発明において、アミン水溶液から取り出した CO_2 を冷却して水分を回収する手段と、回収した水分をアミン水溶液に戻す手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

【0017】

第 34 発明は、第 22 発明、第 29 発明または第 31 発明において、前記残留物質を水蒸気でパージする手段を更に具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第 35 発明は、第 34 発明において、機内の酸化を防止するに足る微量だけ

改質対象の燃料を水蒸気に混入させる手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

第36発明は、第31発明において、水蒸気によるパージの終了後から不活性ガスによるパージの開始までの間に燃料改質装置のバーナに空気のみ流し、燃料改質装置の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げる手段を具備することを特徴とする燃料電池システムである。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

【0019】

[第1の実施の形態：酸素吸着剤使用]

図1に、本発明の第1の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図1において、燃料電池システムは、燃料改質装置60と、燃料電池4と、酸素吸着剤を使用した不活性ガス生成装置5Aとを備えている。また、燃料改質装置60は、燃料改質器1と、CO変成触媒器2と、PROX触媒器3とを備えている。

【0020】

燃料6の改質は、主として、燃料改質器1において、燃料と水蒸気を混合して改質触媒層7に流通させ、一般に温度500～700℃において水蒸気改質反応($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$)を起こさせることにより行われる。改質触媒としては、Ru/Al₂O₃等を使用することができる。燃料6としては都市ガスやLPG(液化プロパンガス)、DME(ジメチルエタノール)、灯油などが使用され、メイン弁8とサブ弁9を介して、燃料改質器1に供給される。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため、熱源としてバーナ10が燃料改質器1に備えられる。燃料改質器1には水11が弁12を介して供給され、バーナ10の熱を利用した蒸発器(図示省略)により水12から水蒸気が生成される。バーナ10には、燃料6の一部が弁13を介して、また、空気14がポンプ15を介して供給される。

【0021】

CO変成触媒器2は、CO変成触媒層を用いてCO変成(COシフトともいう

) 反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) により水蒸気と一酸化炭素から水素を生成するものであり、燃料改質器 1 で水蒸気改質反応により生成した CO を活用して改質効率を上げるために用いられる。 CO 変成触媒には、比較的高温側 (約 400°C) で作動する HTS (高温シフト触媒) と比較的低温側 (約 200°C) で作動する LTS (低温シフト触媒) があるが、LTS のみが使用される場合と、HTS と LTS の両方が使用される場合がある。HTS 触媒としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等を使用することができる。LTS 触媒としては、 $\text{CuO} \cdot \text{ZnO}$ 等を使用することができる。

【0022】

PROX 触媒器 3 は、PROX 触媒層を用いて選択酸化 (P R e f e r a b l e O X i d i z a t i o n) 反応 ($\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) により、毒物質である CO を CO_2 (炭酸ガス) に変えるものであり、改質ガス 16 中の CO 濃度を極力下げるために用いられる。PROX 触媒としては、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用することができる。また、PROX 反応は、約 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ で行われる。

【0023】

燃料改質器 1、 CO 変成触媒器 2 及び PROX 触媒器 3 を順に通って燃料 6 から改質された改質ガス 16 は、弁 17 を介して、燃料電池 4 のアノード 18 に供給される。燃料電池 4 のカソード 19 には空気 20 がポンプ 21 を介して供給される。

【0024】

燃料電池 4 から排出されるアノード排ガス (使用後の余剰の改質ガス) 22 は燃料改質器 1 に戻されて回収され、例えば、バーナ用燃料としてリサイクルされる。また、未使用の余剰の改質ガス 23 も回収され、弁 24 を介して燃料改質器 1 に戻され、例えばバーナ用燃料としてリサイクルされる。

【0025】

燃料改質器 1 から排気されるバーナ排ガス 25 と、燃料電池 4 から排出されるカソード排空気 26 は、システム排ガス路 27 に排出される。

【0026】

不活性ガス生成装置 5A は主として、酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤 2

8で構成される。本第1の実施の形態では、酸素吸着剤28は燃料改質器1とCO変成触媒器2とPROX触媒器3とを含む燃料改質装置60の外部に設置されている。酸素吸着剤28は適宜な容器に充填されており、バーナ排ガス路29から弁30aと管路30bを介してバーナ排ガス25の一部または全量を取り込まれ、容器入口から酸素吸着剤28に加えられる。酸素吸着剤28の容器出口は、管路31と弁32を介して燃料改質器1に接続されている。

【0027】

酸素吸着剤28としては、酸化還元が可能なものであれば何でも使用可能であり、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）のいずれか1種、例えば金属銅（Cu）を使用することができる。または、これらCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znの2種以上を組み合わせもの、例えばCu/Zn混合物を使用することができる。CuやCu/Znの他、LTS触媒と類似の物質も使用することができる。Cu/Zn混合物などのLTS触媒は酸化還元を繰り返すとCO変成機能は劣化するが、酸化還元機能自体の劣化はない。酸素吸着剤の形状は、特に限定されず、ペレット形状及びハニカム形状を採用することができる。

【0028】

酸素吸着剤28としてCuを用いる場合、 $Cu + 1/2 O_2 \rightarrow CuO$ なる酸化反応で、酸素がバーナ排ガス25から吸着されて除去される。この酸素除去処理は、100℃以上、好ましくは150℃～700℃、より好ましくは200℃～400℃で行う。酸素吸着剤28を100℃以上にすることで、バーナ排ガス25中から酸素を容易に除去することができる。また、 $CuO + H_2 \text{ 雰囲気} \rightarrow Cu$ なる還元反応で、CuOがCuに還元される。この還元再生処理は、100℃以上、好ましくは150℃～700℃、より好ましくは200℃～400℃で行う。酸素を吸着した酸素吸着剤28を100℃以上にすることで、容易に再生することができる。

【0029】

酸素吸着剤28には電気等によるヒータ33が付設され、弁30aと酸素吸着剤28の容器入口との間の管路30bには、凝縮器34とポンプ35が順に接続

されている。また、アノード排ガス路 36 から弁 37 a と管路 37 b を介して、未使用または使用後の余剰の改質ガス 23、22 を弁 30 a の下流側にて管路 30 b に供給可能にしている。

【0030】

更に、アノード排ガス路 36 には、未使用の余剰改質ガス 23 を回収する部分より下流側にて、弁 38 が設けられている。また、この弁 38 より上流側にて、弁 39 a と管路 39 b が設けられている。アノード排ガス路 36 はこの弁 39 a と管路 39 b を通して、システム排ガス路 27 に接続されている。

【0031】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

(1) 最初は、燃料改質器 1 を空焚きして昇温させる。つまり、弁 13 を開き、ポンプ 15 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 10 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9、弁 12、弁 30 a 及び弁 32 は閉し、凝縮器 34 及びポンプ 35 は停止しておく。弁 17、弁 24、弁 37 a、弁 38、弁 39 a 及びポンプ 21 については基本的には不問であるが、ここでは、弁 17、24、37 a、38、39 a も閉じ、ポンプ 21 も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 12 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 17 と弁 39 a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 36 からシステム排ガス路 27 に排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させ、弁 38 は開き、弁 39 a は閉じる。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じても良い。

【0032】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、水蒸気によりパージを数分間行う。そのために、バーナ 10 を作動

させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39 a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるパージ中、燃料改質器 1 を例えば 500℃まで降温させる。

(3) 燃料改質器 1 が降温したら、水蒸気によるパージを終了する。つまり、サブ弁 9 及び弁 12 を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるパージのためにシステム内に残留した水分を、不活性ガスを用いてパージする。そのために、弁 30 a を開いてバーナ排ガス 25 の一部を酸素吸着剤 28 に加え、バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸着剤 28 で吸着して取り除く。これにより、酸素が取り除かれた不活性ガス 40 が生成される。不活性ガス 40 でパージを行うため、弁 32 を開く。不活性ガス 40 は燃料改質器 1 から、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39 a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。不活性ガス 40 の生成に際し、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却することで、水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、不活性ガス 40 の風量を上げている。

(5) 不活性ガス 40 によるパージが終了したら、バーナ 10 を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁 30 a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

【0033】

酸素を吸着した酸素吸着剤 28 はいずれ酸素吸着機能が飽和するので、次のパージ時までこれを H₂雰囲気 で還元して、再使用する。本例では、燃料電池システムの次の運転中、言い換えれば次の改質運転時に、弁 37 a を開いて

使用後の余剰改質ガス 22 または未使用の余剰改質ガス 23 を弁 37 a と管路 37 b で取り込み、酸素吸着剤 28 に加えることで、還元させている。その際、ヒータ 33 を作動させて酸素吸着剤 28 を約 200℃ に昇温させ (Cu の場合)、還元効率を上げている。還元終了後はヒータ 33 を停止する。また、凝縮器 34 を作動させて余剰改質ガス 22、23 中の水分を除去し、還元効率を上げている。また、ポンプ 35 を作動させて、余剰改質ガス 22、23 の風量を上げている。酸素吸着剤 28 の還元を使用した後の余剰改質ガス 22、23 は、適宜な経路によりバーナ 10 に戻したり、あるいは、弁 32 を開いて改質触媒層 7 に戻すと良い。

【0034】

バーナ 10 は一般にバーナ排ガス 25 が約 2% の酸素を含むように調整される。そこで一例として、内容積が数リットルの燃料電池システムを仮定し、その数倍例えば 10 リットルの不活性ガス 40 でパージを行う場合を考える。今、約 2% の酸素をバーナ排ガス 25 から除去し、得られた不活性ガス 40 を約 10 リットル/分の流量で 1 分間流す場合を考えると、約 0.01 モル (= 10 リットル \times 0.02 / 22.4) の酸素吸着が必要である。従って、酸素吸着剤 28 として Cu を用いる場合、約 1.3 g の Cu が必要となる。

【0035】

[試験例]

図 2 に例示する試験装置を用い、次の表 1 に示す試験条件下で、酸素吸着試験を行った。図 2 に示す試験装置では、酸素吸着剤 28 を Cu/Zn 混合物とし、Cu/Zn 混合物を 20 cc、容器に充填し、酸素吸着時のガス A と還元時のガス B を切り換えて酸素吸着剤 28 に導入し、酸素吸着剤 28 出口に O₂ 計 (酸素濃度センサ) を取付けて酸素濃度を計測するようにしている。この試験の結果を次の表 2 に示し、また、図 3 に、酸素吸着試験時の酸素吸着剤出口ガス中の酸素濃度変化を示す。図 3 中、縦軸は酸素濃度 (%)、横軸は時間 (分) であり、ガス流量は 600 リットル、SV 値は 5000 (1/h) に固定し、吸着温度を 100℃、200℃、300℃ の 3 種類に選定している。

【表 1】

試験条件の表 1

ガス種	試験区分	吸着剤温度 (°C)	ガス流量 (L/h)	SV 値 (1/h)	ガス組成
A	酸素吸着試験	100、 200、 300	100、 600	5000、 30000	O ₂ : 2% CO ₂ : 10% H ₂ O : 3% 残り : N ₂
B	還元試験	200	600	30000	H ₂ : 3% 残り : N ₂

【表 2】

試験結果の表 2

試験回数	1	2	3
SV 値 (1/h)	5000	5000	5000
酸素吸着温度 (°C)	300	200	100
酸素吸着量 (L)	1.62	1.18	0.71
酸素吸着時の 最低酸素濃度 (%)	0 (32分間)	0 (24分間)	0 (14分間)

【0036】

この試験では、図 2 に示した試験装置により、吸着温度 100℃、200℃、300℃で酸素吸着試験を行い、酸素吸着剤 28 入口での酸素吸着時のガス A の組成は、O₂: 2%、CO₂: 10%、H₂O: 3%、残りは N₂ といった、バーナ排ガス 25 を模擬したガスとした。酸素吸着剤 28 でのガスの滞留時間は、SV : 5, 000 (1/h) の条件を主体に行い、吸着温度による影響を確認した。その結果、吸着温度 100℃では酸素吸着剤 28 出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 14 分間、吸着温度 200℃では酸素吸着剤 28 出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 24 分間、吸着温度 300℃では酸素吸着剤 28 出口でのガス中の酸素濃度がゼロである時間が 32 分間継続した。この結果より、バーナ排ガスに酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで不活性ガスを生成すること、並びに、この不活性ガスを燃料電池システムのパージに用いることが、燃料電池システム内の不活性ガスパージに適していることが実証できた。

【0037】

本第 1 の実施の形態によれば、下記の効果がある。

- (1) バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸着剤 28 で取り除くので従来に比べて

酸素が少ない（実質的にゼロ）不活性ガス 40 を生成できる。

（２）不活性ガス 40 を生成しながらパージを行うので、従来のような不活性ガス貯蔵用タンクは不要となり、従来に比べて省スペース化、低コスト化が可能である。

（３）水蒸気でパージを行った後に不活性ガス 40 でパージすることにより、パージが短時間で済み、また、不活性ガス 40 は少量で良く、酸素吸着剤 28 も僅かで良い。

（４）酸素を吸着した酸素吸着剤 28 を還元することにより、何回も再使用が可能である。（５）酸素吸着剤 28 を燃料電池システムが排出するアノード排ガス 22、23 で還元することにより、特別な還元剤が不要である。

（６）起動時や水蒸気によるパージの際、改質対象の燃料を水蒸気に微量混入させることにより、水蒸気で機内が酸化されることがなくなる。

【0038】

なお、本例では最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めから不活性ガス 40 でパージするようにしても、何ら差し支えない。アノード排ガス路 36 と管路 37b との接続点は、弁 38 より上流側であっても良い。

【0039】

[第 2 の実施の形態：酸素吸収液使用]

図 4 に、本発明の第 2 の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図 4 において、燃料電池システムは、燃料改質装置 60 と、燃料電池 4 と、酸素吸収液を使用した不活性ガス生成装置 5B とを備えている。また、燃料改質装置 60 は、燃料改質器 1 と、CO 変成触媒器 2 と、PROX 触媒器 3 とを備えている。

【0040】

本例（図 4）の燃料電池システムは、図 1 のものと比べると、不活性ガス生成装置 5B が酸素吸着剤 28 に代えて酸素吸収液 41 を使用した点と、ヒータ 33、弁 37a 及び管路 37b を省いた点が異なり、他は同じである。従って、図 4 中で、図 1 中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

【0041】

不活性ガス生成装置 5 B は主として酸素吸収液 4 1 で構成される。酸素吸収液 4 1 は適宜なタンク（容器）4 2 に充填されており、バーナ排ガス路 2 9 から弁 3 0 a と管路 3 0 b を介してバーナ排ガス 2 5 の一部または全量を取り込まれ、タンク 4 2 の入口から酸素吸収液 4 1 に加えられる。タンク 4 2 の出口は、管路 3 1 と弁 3 2 を介して燃料改質器 1 に接続されている。

【0042】

酸素吸収液 4 1 としては酸素吸収機能を持つ液体であれば何でもと良く、例えば NaSO_3 が使用される。

【0043】

酸素吸収液 4 1 として NaSO_3 （亜硫酸ナトリウム）を用いる場合、 $\text{NaSO}_3 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NaSO}_4$ なる酸化反応で、酸素がバーナ排ガス 2 5 から吸収されて除去される。

【0044】

弁 3 0 a と酸素吸収液 4 1 のタンク 4 2 の入口との間の管路 3 0 b には、凝縮器 3 4 とポンプ 3 5 が順に接続されている。

【0045】

アノード排ガス路 3 6 には、未使用の余剰改質ガス 2 3 を回収する部分より下流側にて、弁 3 8 が設けられている。また、この弁 3 8 より上流側にて、弁 3 9 a と管路 9 b が設けられている。アノード排ガス路 3 6 はこの弁 3 9 a と管路 9 b を通して、システム排ガス路 2 7 に接続されている。

【0046】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

（１）最初は、燃料改質器 1 を空焚きして昇温させる。つまり、弁 1 3 を開き、ポンプ 1 5 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 1 0 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9、弁 1 2、弁 3 0 a 及び弁 3 2 は閉じ、凝縮器 3 4 及びポンプ 3 5 は停止しておく。弁 1 7、弁 2 4、弁 3 8、弁 3 9 a 及びポンプ 2 1 については基本的には不問であるが、ここでは、弁 1 7、2 4、3 8、3 9 a も閉じ、ポンプ 2 1 も停止しておくものとする。

（２）燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 1 2 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流

し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 17 と弁 39 a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 36 に排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させ、弁 38 は開き、弁 39 a は閉じる。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じても良い。

【0047】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、水蒸気によりパージを数分間行う。そのために、バーナ 10 を作動させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39 a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるパージ中、燃料改質器 1 を例えば 500℃まで降温させる。

(3) 燃料改質器 1 が降温したら、水蒸気によるパージを終了する。つまり、サブ弁 9 及び弁 12 を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるパージのためにシステム内に残留した水分を、不活性ガスを用いてパージする。そのために、弁 30 a を開いてバーナ排ガス 25 の一部を酸素吸収液 41 内に通気し、バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸収液 41 で吸収して取り除く。これにより、酸素が取り除かれた不活性ガス 40 が容器 42 の気相部（液上空間）に生成される。不活性ガス 40 でパージを行うため、弁 32 を開く。不活性ガス 40 は燃料改質器 1 から、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39 a を介してシステム排ガ

ス路 27 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。不活性ガス 40 の生成に際し、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却することで、水分を除去している。これにより、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、不活性ガス 40 の風量を上げている。

(5) 不活性ガス 40 によるパージが終了したら、バーナ 10 を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁 30a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

【0048】

酸素を吸収した酸素吸収液 41 はいずれ飽和して酸素吸収能力がなくなるので、飽和に近づいた時点を見計らって次のパージ時まで、新しい酸素吸収液と交換しておく。例えば、約 1 年または数年毎といった定期的に交換する。使用済みの酸素吸収液 41 は硫酸ナトリウムとなるので、使用後、肥料として再利用することができる。

【0049】

一例として、第 1 の実施の形態と同様、約 2 % の酸素をバーナ排ガス 25 から除去し、得られた不活性ガス 40 を約 10 リットル／分の流量で 1 分間流す場合を考えると、1 回のパージ当たり約 0.01 モル ($= 10 \text{ リットル} \times 0.02 / 22.4$) の酸素吸収が必要である。例えば、燃料電池システムを 1 日当たり 1 回停止すると、365 回／年となり、1 年間の必要酸素吸収量は 3.65 モル ($= 0.01 \text{ モル} \times 365$) となる。従って、酸素吸収液 41 として亜硫酸ナトリウム (NaSO_3) を使用する場合、1 年間で必要な亜硫酸ナトリウム (分子量 $M_w = 126 \text{ g/モル}$) は酸素の 2 倍であり、7.3 モル (約 920 g) となる。そして、20 wt % の水溶液とすると、約 4.6 リットルの酸素吸収液で良いことになる。また、酸素吸収液タンク 42 の容量は、約 6 ~ 10 リットルで良いことになる。

【0050】

本第 2 の実施の形態によれば、下記の効果がある。

(1) バーナ排ガス 25 中の酸素を酸素吸収液 41 で取り除くので、従来に比べ

て酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガス 40 を生成できる。

（2）水蒸気でパージを行った後に不活性ガス 40 でパージすることにより、パージが短時間で済み、また、不活性ガス 40 は少量で良く、酸素吸収液 41 も僅かで良い。

（3）起動時や水蒸気によるパージの際、改質対象の燃料を水蒸気に微量混入させることにより、水蒸気で機内が酸化されることがなくなる。

【0051】

本第 2 の実施の形態でも最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めから不活性ガス 40 でパージするようにしても、何ら差し支えない。

【0052】

[第 3 の実施の形態：アミン液使用]

図 5 に、本発明の第 3 の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図 5 において、燃料電池システムは、燃料改質装置 60 と、燃料電池 4 と、酸素吸収液を使用した不活性ガス生成装置 5C とを備えている。また、燃料改質装置 60 は、燃料改質器 1 と、CO 変成触媒器 2 と、PROX 触媒器 3 とを備えている。

【0053】

本例（図 5）の燃料電池システムは、図 1 のものと比べると、不活性ガス生成装置 5C が酸素吸着剤 28 に代えてアミン液 43 を使用した点と、弁 30a 及び管路 30 が無い点と、凝縮器 34 がアミン液 43 の出側に設置されている点と、弁 37c、圧力調整弁 44、弁 45a 及び管路 45b が追加された点と、凝縮器 34 を不活性ガス生成装置 5C の下流側に配置した点が異なり、他は同じである。従って、図 5 中で、図 1 中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

【0054】

不活性ガス生成装置 5C は主としてアミン水溶液 43 とヒータ 33 で構成される。アミン水溶液 43 は適宜なタンク 42 に充填されており、アノード排ガス路 36 から弁 37a と管路 37b、弁 37c 及びポンプ 35 を介してアノード排ガス（余剰改質ガス 22 または 23）の一部が取り込まれ、タンク 42 の入口から

アミン水溶液 43 内に通気される。ヒータ 33 には交流電源 (AC) で作動するものを用いている。

【0055】

アミンとしては、1 級アミンなど、各種のアミンなどが使用される。

【0056】

1 級アミンを用いる場合、 $2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{RNH}_3) + (\text{RNHCOO})^-$ という炭酸ガス吸収反応が、温度：常温～50℃、大気圧の条件下で起こる。また、温度：120℃、圧力：0.8 Kg/cm²G の条件下で、 $(\text{RNH}_3) + (\text{RNHCOO})^- \rightarrow 2\text{RNH}_2 + \text{CO}_2$ という炭酸ガス放散反応が起こる。

【0057】

タンク 42 内の気相部 (液上空部) は、管路 31 と弁 32 を介して燃料改質器 1 に接続されている。また、管路 31 には、圧力調整弁 44 と凝縮器 34 が順に接続されている。

【0058】

アノード排ガス路 36 には、未使用の余剰改質ガス 23 を回収する部分より下流側にて、弁 38 が設けられている。また、この弁 38 より上流側にて、弁 39a と管路 39b が設けられている。アノード排ガス路 36 はこの弁 39a と管路 39b を通して、システム排ガス路 27 に接続されている。

【0059】

更に、アノード排ガス路 36 には、弁 37a を介してアノード排ガス (余剰改質ガス 22 または 23) をアミン水溶液 43 へ取り出す部分よりも下流側にて、弁 45a と管路 45b を介してタンク 42 の気相部が接続されている。

【0060】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

(1) 最初は、燃料改質器 1 を空焚きして昇温させる。つまり、弁 13 を開き、ポンプ 15 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 10 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9 及び弁 12 は閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 は停止しておく。弁 17、弁 24、弁 32、弁 37a、弁 37c、弁 38、弁 39a、圧力調整弁 44、弁 45a 及びポンプ 21 については基本的には不問であるが、ここでは、こ

れらの弁 17、24、32、37a、37c、38、39a、45a も閉じ、ポンプ 21 も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 12 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足る微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 17 と弁 39a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 36 に排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させ、弁 38 は開き、弁 39a は閉じる。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じてても良い。

【0061】

燃料電池システムの運転中は、下記の手順をとる。

(1) 弁 37a と弁 37c を開く、ポンプ 35 を作動させて、アノード排ガス（使用後の改質ガス）22 の一部または全部をアミン水溶液 43 内に通気し、炭酸ガス吸収反応により、アミン液 43 に CO_2 （炭酸ガス）を吸収させる。このとき、弁 45a を開いておき、アミン水溶液 43 に吸収されなかったガス（ N_2 や H_2 、 CH_4 、余剰 CO_2 など）を、アノード排ガスをアミン水溶液 43 へ取り出す部分よりも下流側にて、アノード排ガス路 36 に戻して、リサイクル使用する。

(2) CO_2 の必要量吸収が終了した後は、弁 37a、弁 37c 及び弁 45a を閉じておく。

(3) なお、アノード排ガス 22 はその中に約 50% の CO_2 が含まれているのでアミン液 43 に CO_2 を吸収させる原料として好適であるが、未使用の改質ガス 23 も CO_2 をふくむから、これをアミン水溶液 43 内に通気して CO_2 を吸収させることも可能である。

【0062】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、水蒸気によりパージを行う。そのために、バーナ 10 を作動させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ数分間流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39 a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるパージを終了した後、弁 12 を閉じ水蒸気を止める。また、サブ弁 9 を閉じる。

(3) 次に、弁 13 を閉じてバーナ 10 に空気のみ通し、燃料改質器 1 を 50℃以下まで冷却する。冷却後、ポンプ 15 を停止する。

(4) その後、ヒータ 33 を作動させて、CO₂を吸収しているアミン水溶液 43 を加熱する。アミン水溶液 43 が 120℃まで昇温すると、タンク 42 内は蒸気圧で 0.8 Kg/cm²G となり、炭酸ガス放散反応が起こる。これにより、CO₂が不活性ガス 40 として生成される。(5) 弁 32 を開き、加熱によって放散した CO₂ガスを燃料改質器 1 の改質触媒層 7 に通気し、パージを行う。不活性ガス 40 は燃料改質器 1 から、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39 a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。

(6) このとき、圧力調整弁 44 により、0.8 Kg/cm²で CO₂ガスが放出するように、圧力調整をしておく。

(7) また、放出した CO₂ガス中の水分を回収するため、凝縮器 34 を作動させ、放出した CO₂ガスを冷却して水分を分離し、同時に、分離した水分 46 を容器 43 に戻し、リサイクル使用する。水分 46 の回収により、乾燥した CO₂ガスが得られる。

(8) 不活性ガス (CO₂) 40 によるパージが終了したら、燃料電池システム全体を停止する。言い換えれば、ヒータ 33 及び凝縮器 34 を停止し、弁 32 を

閉じる。

【0063】

ここで、アミンの必要量について述べる。一例として、1回のパージあたりに必要な CO_2 ガスの放出量を1モル(22.4リットル)と仮定する。この場合、1回当たり1モルの CO_2 ガスを吸収に必要なアミンは、アミン種をMEA(分子量61)とすると、酸素アミン量は2モル(122g)となる。2モルを50wt%の水溶液とすると、約250ミリリットルの水溶液が必要となる。ここで、気相部を含んで容器42の容量を600ミリリットルとすると、容器42寸法は50mm ϕ ×300mmHで良いことになり、液面高さは約130mmとなる。

【0064】

本第3の実施の形態によれば、下記の効果がある。

(1) アノード排ガス22中の CO_2 をアミン水溶液43で吸収し、その後加熱して CO_2 を取り出すので、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス(CO_2)40を生成できる。

(2) 水蒸気でパージを行った後に不活性ガス40でパージすることにより、パージが短時間で済み、また、不活性ガス40は少量で良く、アミン水溶液43も僅かで良い。

(3) アミンの CO_2 吸収、 CO_2 放散は、半永久的な耐久性を持つ。

(4) アミン水溶液43に通したガスをアミン水溶液液に通さなかった残りのアノード排ガス22に戻すことにより、バーナ用燃料に再利用することができる。

(5) アミン水溶液43から取り出した CO_2 中の水分を回収し、アミン水溶液に戻すことにより、アミン水溶液43に外部から水分を補給する必要がなくなる。

(6) 起動時や水蒸気によるパージの際、改質対象の燃料を水蒸気に微量混入させることにより、水蒸気で機内が酸化されることがなくなる。

(7) 水蒸気によるパージの終了後から不活性ガス(CO_2)40によるパージの開始までの間にバーナ10に空気のみ流し、燃料改質器1の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げることにより、 CO_2 (不活性ガス)40によるパー

ジを好適に行うことができる。

(8) 上述した効果は、アノード排ガス 22 の代わりに未使用の改質ガス 23 を使用した場合も同様に得られる。

【0065】

本第 3 の実施の形態でも最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めから不活性ガス 40 でパージするようにしても、何ら差し支えない。アノード排ガス路 36 と管路 37b との接続点は、弁 38 より下流側であっても良い。

【0066】

[第 4 の実施の形態：酸素吸着剤の燃料改質装置内設置]

前述した第 1 の実施の形態（図 1）では、燃料改質器 1 と CO 変成触媒器 2 と PROX 触媒器 3 とを含む燃料改質装置 60 の外部に、酸素吸着剤 28 が設置されているが、燃料改質装置 60 の内部に酸素吸着剤 28 を設置することも可能である。

【0067】

図 6 に、本発明の第 4 の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図 6 において、燃料電池システムは、燃料改質装置 60 と、燃料電池 4 とを備えている。また、燃料改質装置 60 は、燃料改質器 1 と、CO 変成触媒器 2 と、PROX 触媒器 3 とを備えている。

【0068】

本例（図 6）の燃料電池システムは、図 1 のものと比べると、酸素吸着剤 28 の設置場所と、ヒータ 33、弁 37a 及び管路 37b を省いた点が異なり、他は同じである。従って、図 6 中で、図 1 中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

【0069】

酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤 28 は、本第 4 の実施の形態では、燃料改質器 1 と CO 変成触媒器 2 と PROX 触媒器 3 とを含む燃料改質装置 60 内であって、燃料改質器 1 と CO 変成触媒器 2 との間、言い換えれば、改質触媒層 7 と CO 変成触媒層との間に設置され、適宜な容器に充填されている。酸素吸着剤

28の容器入口と同出口は、適宜な管路を介して燃料改質器1とCO変成触媒器2にそれぞれ接続されている。

【0070】

バーナ排ガス路29は、弁30a、管路30b、凝縮器34、ポンプ35、管路31及び弁32を介して、燃料改質器1の改質触媒層7に接続されている。

【0071】

従って、パージ時には、弁30a及び弁32を開くことにより、バーナ排ガス25の一部または全量がバーナ排ガス路29から、弁30a、管路30b、凝縮器34、ポンプ35、管路31及び弁32を介して燃料改質器1の改質触媒層7に取り込まれ、この改質触媒層7を経て、容器入口から酸素吸着剤28に加えられる。バーナ排ガス25は、その中の酸素を酸素吸着剤28が吸着して除去することによって不活性ガス40となり、CO変成触媒器2、PROX触媒器4及び燃料電池4に順に送られる。改質運転時には、弁30a及び弁32は閉じられ、改質触媒層7で生成した改質ガスは、容器入口から酸素吸着剤28に加えられ、この酸素吸着剤28を経て、CO変成触媒器2に与えられる。

【0072】

ここで、改質触媒層7には、パージ時に、酸素を含有するバーナ排ガス25が流通する。そこで、改質触媒層7には、CO変成反応に用いられるLTS触媒等のCO変成触媒とは異なり、酸素によって劣化することはない耐酸化性触媒であるRu等の貴金属触媒を用いることが必要である。また、酸素によって劣化することがない改質触媒層7の後流（下流）であって、かつ、酸素によって劣化しやすいCO変成触媒層の前で、酸素吸着剤28によりバーナ排ガス25から酸素が吸着されて除去されるので、CO変成触媒層には酸素が除去された不活性ガス40が流通することとなり、CO変成触媒を劣化させることがない。

更に、酸素吸着剤28は、改質運転時に、改質触媒層7からの改質ガスが流通することにより還元される。その際、前述の試験結果から酸素を完全に吸着して除去できる吸着温度及び適正還元温度は200℃～300℃であったことから、CO変成触媒層の前流（上流）側のガス温度が約250℃に操作されることにより、改質触媒層7とCO変成触媒層との間に酸素吸着剤28を設置すれば、酸素

吸着剤 28 を加熱するための電気ヒータ (図 1 の符号 33 参照) 等が不要となる。

【0073】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

(1) 最初は、燃料改質器 1 を空焚きして昇温させる。つまり、弁 13 を開き、ポンプ 15 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 10 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9、弁 12、弁 30a 及び弁 32 は閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 は停止しておく。弁 17、弁 24、弁 38、弁 39a 及びポンプ 21 については基本的には不問であるが、ここでは、弁 17、24、38、39a も閉じ、ポンプ 21 も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器 1 の昇温途中は、弁 12 を開いて水蒸気を燃料改質器 1 内に流し、燃料改質器 1 の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁 9 を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させる。また、弁 17 と弁 39a を開き、水蒸気をアノード排ガス路 36 からシステム排ガス路 27 に排出する。

(3) 燃料改質器 1 の昇温が完了したら、メイン弁 8 を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池 4 の発電動作に応じて燃料 6 を燃料改質器 1 に供給する。その際、ポンプ 21 を作動させる。また、弁 38 は開き、弁 39a は閉じて、アノード排ガス 22 をリサイクル使用すると良い。弁 24 は余剰の改質ガス 23 が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁 9 は開いたままでも良く、閉じても良い。

【0074】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、水蒸気によりパージを数分間行う。そのために、バーナ 10 を作動させたまま、つまり、弁 13 は開き、ポンプ 15 は作動させたまま、メイン弁 8 を閉じ、ポンプ 21 を停止して、燃料改質器 1 に水蒸気のみ流す。その際、弁 38 は閉じ、弁 39a は開いて、水蒸気を燃料電池 4 のアノード 18 からシステム排ガス路 27 に排出する。従って、燃料改質器 1、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除され

る。また、サブ弁 9 は開き、微量だけ燃料 6 を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁 24 は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるページ中、燃料改質器 1 を例えば 500℃まで降温させる。

(3) 燃料改質器 1 が降温したら、水蒸気によるページを終了する。つまり、サブ弁 9 及び弁 12 を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分を、バーナ排ガス 25 及び不活性ガス 40 を用いてページする。そのために、弁 30a 及び弁 32 を開いてバーナ排ガス 25 の一部または全部を燃料改質器 1 に流す。これにより、燃料改質器 1 がバーナ排ガス 25 でページされ、燃料改質器 1 に残留した水分が綺麗に排除される。前述したように、改質触媒層 7 はバーナ排ガス 25 でページしても問題ない。酸素吸着剤 28 は、改質触媒層 7 を通ったバーナ排ガス 25 中の酸素を吸着して取り除く。つまり、酸素によって劣化しやすい CO 変成触媒層の前で、酸素吸着剤 28 によりバーナ排ガス 25 から酸素を除去している。これによって酸素が取り除かれた不活性ガス 40 が、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 を流れ、アノード 18 から弁 39a を介してシステム排ガス路 27 に排出する。これにより、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 3 及び燃料電池 4 に残留した水分が綺麗に排除される。バーナ排ガス 25 を燃料改質器 1 に流す際、凝縮器 34 を作動させ、バーナ排ガス 25 を凝縮器 34 に通して冷却することで、水分を除去している。これにより、乾燥したバーナ排ガス 25 が得られ、その結果、乾燥した不活性ガス 40 が得られる。また、ポンプ 35 を作動させ、バーナ排ガス 25 及び不活性ガス 40 の風量を上げている。

(5) バーナ排ガス 25 及びそれから生成した不活性ガス 40 によるページが終了したら、バーナ 10 を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁 30a 及び弁 32 を閉じ、凝縮器 34 及びポンプ 35 を停止する。

【0075】

酸素を吸着した酸素吸着剤 28 は、本例では、燃料電池システムの次回の運転中、言い換えれば次回の改質運転時に、燃料改質器 1 からの改質ガスが酸素吸着剤 28 に加わることで、自動的に還元される。

【0076】

本第4の実施の形態によれば、前述した第1の実施の形態に加えて、下記の効果がある。

- (1) 電気ヒータ33等が不要となる。
- (2) 酸素吸着剤28を燃料改質器1からの改質ガスで還元することにより、特別な還元剤が不要である。

【0077】

なお、本第4の実施の形態では最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めからバーナ排ガス25及び不活性ガス40でパージするようにしても、何ら差し支えない。

また、酸素吸着剤28の酸化還元反応によって発生する熱が、燃料改質装置60内の触媒、特に、LTS触媒に悪影響を与えることがある。これを防止するために、酸素吸着剤28とCO変成触媒器2の間に、真空断熱等の断熱層または熱交換部を設けることが好ましい。

【0078】

[第5の実施の形態：酸素吸着剤の燃料改質装置内設置]

図7に、本発明の第5の実施の形態に係る燃料電池システムを示す。図7において、燃料電池システムは、燃料改質装置60と、燃料電池4とを備えている。また、燃料改質装置60は、燃料改質器1と、CO変成触媒器2と、PROX触媒器3とを備えている。

【0079】

本例（図7）の燃料電池システムは、図1のものと比べると、酸素吸着剤28の設置場所と、ヒータ33、凝縮器34、ポンプ35、弁37a及び管路37bを省いた点と、弁30a、管路30b、管路31及び弁32の代わりに弁50aと管路50bを設けた点とが異なり、他は同じである。従って、図7中で、図1中と同じ機能のものには同一符号を付し、説明の重複を省く。

【0080】

酸化還元が繰り返し可能な酸素吸着剤28は、本第5の実施の形態では、燃料改質装置60内であって、更に燃料改質器1内の改質触媒層7の前流（上流）、言い換えれば、燃料改質器1の燃料6と水11の導入口と改質触媒層7との間に

設置され、改質触媒層 7 と連通した別の層に充填されている。

【0081】

バーナ排ガス路 29 は、弁 50 a、管路 50 b を介して、燃料改質器 1 の酸素吸着剤 28 の層に接続されている。

【0082】

従って、パージ時には、弁 50 a を開くことにより、バーナ排ガス 25 の一部または全量がバーナ排ガス路 29 から、弁 50 a 及び管路 50 b を介して燃料改質器 1 の酸素吸着剤 28 の層に取り込まれる。バーナ排ガス 25 は、酸素吸着剤 28 が酸素を吸着して除去することによって、不活性ガス 40 となる。そして、この不活性ガス 40 は、改質触媒層 7、CO 変成触媒器 2、PROX 触媒器 4 及び燃料電池 4 に順に送られる。改質運転時には、弁 50 a は閉じられ、燃料 6 及び水 11 は、酸素吸着剤 28 の層を通過した後、改質触媒層 7 に導入され、ここで生成した改質ガスは、CO 変成触媒器 2 に送られる。

【0083】

ここで、改質触媒層 7 の前流（上流）で、酸素を含有するバーナ排ガス 25 から酸素を除去して不活性ガス 40 を生成するので、改質触媒層 7 が CO 変成触媒器 2 と同様に酸素によって劣化しやすい触媒である場合でも、改質触媒層 7 を劣化させることがない。

また、酸素吸着剤 28 の層には、改質運転時に、 CH_4 を含有する燃料 6 が流通し、 $3\text{CuO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ なる還元反応（約 200℃）で、 CuO が Cu に還元される。この時、酸素吸着剤 28 は燃料改質器 1 のバーナ 10 により還元温度まで加熱されているので、酸素吸着剤 28 を加熱するための電気ヒータ（図 1 の符号 33 参照）等が不要となる。

【0084】

燃料電池システムの起動時には、下記の手順をとる。

（1）最初は、燃料改質器 1 全体を空焚きして 400℃ に昇温する。つまり、弁 13 を開き、ポンプ 15 を作動させて、燃料改質器 1 のバーナ 10 のみ動作させる。メイン弁 8、サブ弁 9、弁 12 及び弁 50 a は閉じておく。弁 17、弁 24、弁 38、弁 39 a 及びポンプ 21 については基本的には不問であるが、ここで

は、弁17、24、38、39aも閉じ、ポンプ21も停止しておくものとする。

(2) 燃料改質器1の昇温途中は、弁12を開いて水蒸気を燃料改質器1内に流し、燃料改質器1の昇温を促進する。その際、水蒸気で機内が酸化されるのを防止するため、サブ弁9を開き、機内の酸化防止に足りる微量だけ燃料6を水蒸気に混入させる。また、弁17と弁39aを開き、水蒸気をアノード排ガス路36からシステム排ガス路27に排出する。

(3) 燃料改質器1の昇温が完了したら、メイン弁8を開き、定常運転を行う。言い換えれば、燃料電池4の発電動作に応じて燃料6を燃料改質器1に供給する。PROX触媒器3のCO濃度が10ppm以下になると、弁17が開き、アノード18に改質ガス16が流れ、燃料電池4にて発電が行われる。その際、ポンプ21を作動させる。アノード18で未使用の改質ガス16は、アノード排ガス路36を通過して、バーナ10に戻る。燃料電池4においては、アノード18にて水素が消費されてプロトンに変化し、カソード19に空気を供給してプロトンと酸素が反応して水が生成することにより発電する。また、弁38は開き、弁39aは閉じて、アノード排ガス22をリサイクル使用すると良い。弁24は余剰の改質ガス23が生じる場合、必要に応じて開かれる。サブ弁9は開いたままでも良く、閉じても良い。

(4) なお、起動時において、所定の温度に到達できず、CO濃度が10ppm以下にまで低減できない場合は、アノード排ガス路36をバイパスして、バーナ用燃料とする。

【0085】

燃料電池システムの停止時には、下記の手順をとる。

(1) まず、メイン弁8を閉じて燃料6の供給を止める。燃料電池4を停止した直後、バーナ10の負荷を低下させ、燃料改質装置60全体を放冷させる。そして、水蒸気によりパージを数分間（約1分間が好ましい）行う。そのために、バーナ10を作動させたまま、つまり、弁13は開き、ポンプ15は作動させたまま、メイン弁8を閉じ、ポンプ21を停止して、燃料改質器1に水蒸気のみ流す。その際、弁38は閉じ、弁39aは開いて、水蒸気を燃料電池4のアノード1

8からシステム排ガス路27に排出する。従って、燃料改質器1、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池4の残留物質は水蒸気により綺麗に洗い流され、排除される。また、サブ弁9は開き、微量だけ燃料6を水蒸気に混入させ、機内の酸化防止を図る。弁24は好ましくは閉じておく。

(2) 水蒸気によるページ中、燃料改質器1を例えば500℃まで降温させる。

(3) 燃料改質器1が降温したら、水蒸気によるページを終了する。つまり、サブ弁9及び弁12を閉じる。

(4) 次に、水蒸気によるページのためにシステム内に残留した水分を、不活性ガス40を用いてページする。そのために、弁50aを開いてバーナ排ガス25の一部または全部を燃料改質器1に流す。燃料改質器1内では、前段の酸素吸着剤28の層で、バーナ排ガス25中の約2%の酸素が反応により除去されて不活性ガス40が生成される。そして、この不活性ガス40が、燃料改質器1内の改質触媒層7、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池4を流れ、アノード18から弁39aを介してシステム排ガス路27に排出する。つまり、燃料改質器1内の改質触媒層7、CO変成触媒器2、PROX触媒器3及び燃料電池4に残留した水分が綺麗に排除される。

(5) バーナ排ガス25及びそれから生成した不活性ガス40で約3分間ページした後、弁32及び弁13を閉じて、バーナ10を停止し、燃料電池システムを自然冷却する。また、弁50aを閉じる。

【0086】

酸素を吸着した酸素吸着剤28は、本例では、燃料電池システムの次回の運転中、言い換えれば次回の改質運転時に、燃料改質器1からの燃料6が酸素吸着剤28に加わることで、自動的に還元され、再び活性な酸素吸着剤28として作用する。

【0087】

本第5の実施の形態によれば、前述した第4の実施の形態に加えて、下記の効果がある。

(1) 酸素により劣化しやすい触媒を改質触媒層7に使用することができる。

(2) 酸素吸着剤28を燃料6で還元することにより、特別な還元剤が不要であ

る。

【0088】

なお、本第5の実施の形態では、第4の実施の形態のような凝縮器34やポンプ35等を省いている。これは、バーナ排ガス25中の水分が約10%と低く、このまま酸素吸着剤28により不活性ガス40を生成して、改質触媒層7及びCO変成触媒器2に導入しても、触媒を劣化させるおそれがないからである。水分をより低下させる必要がある場合は、例えば、図8に示すように、水吸着剤52を燃料改質器1とCO変成触媒器2の間に設けることができる。これにより、不活性ガス40の水分を約3%に低下させることができる。水吸着剤52としては、例えば、シリカゲル、ゼオライト、モレキュラーシーブなどを用いることができる。また、水吸着剤52の代わりに、図6に示す第4の実施の形態のように、凝縮器34やポンプ35等を管路50bに設けることもできる。

【0089】

また、本第5の実施の形態では、図7に示すように、燃料改質器1内に改質触媒層7と酸素吸着剤28の層とを別々に設ける形態を示した。しかし、酸素により劣化しない触媒を改質触媒層7に使用する場合は、図9に示すように、燃料改質器1内に、改質触媒と酸素吸着剤の混合層54を設けることができる。これにより、図7に示すような燃料改質器1内の複層化を避けることができ、燃料改質器1の構造を簡略化することができる。

【0090】

なお、本第5の実施の形態では最初に水蒸気を用いて残留物質をパージしているが、水蒸気を用いず、始めからバーナ排ガス25及び不活性ガス40でパージするようにしても、何ら差し支えない。

【0091】

前述した第3の実施の形態で示した「水蒸気によるパージ終了後、弁13を閉じてバーナ10に空気のみ通し、燃料改質器1を500℃以下まで冷却する」という処理を、第1、第2、第4または第5の各実施の形態において採用しても良い。更に、上述した5つの実施の形態における各不活性ガス生成方法あるいは手段の内1種類だけ単独に使用して残留物質をパージする他、2種以上組み合わせ

て不活性ガスを生成し、パージに用いることも可能である。

また、改質触媒器 1 の前流に、脱硫触媒を備えた脱硫触媒器を設けることができる。脱硫触媒としては、ゼオライト等を用いることができる。脱硫触媒器は、一般的に常温で行われる。

【0092】

【発明の効果】

以上、発明の実施の形態とともに具体的に説明したように、第 1 発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質装置のバーナ排ガスに酸化還元可能な酸素吸着剤を加えて酸素を取り除くことで、不活性ガスを生成するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロの）不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージで CO 変成用の LTS 触媒を劣化させることがない。酸素吸着剤は酸素吸着後、還元することにより何回も再使用可能である。

【0093】

第 2 発明は、酸素吸収剤がクロム Cr、マンガン Mn、鉄 Fe、コバルト Co、ニッケル Ni、銅 Cu、亜鉛 Zn のいずれか 1 種または Cu/Zn 混合物などの 2 種以上の組み合わせであることから、酸素を良く吸着することができる。

【0094】

第 3 発明は、燃料改質装置のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、酸素吸着剤により生成した不活性ガスで残留物質をパージし、その後、バーナを停止するので、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができ、従来のような不活性ガス貯蔵用タンクが不要となり、従来に比べて省スペース化、低コスト化が可能である。

【0095】

第 4 発明は、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次のパージ時まで、余剰の改質ガスで還元するので、特別な還元剤が不要である。

【0096】

第 5 発明は、酸素を吸着した酸素吸着剤を、次の改質運転時に、改質ガスで還

元するので、特別な還元剤が不要である。

【0097】

第6発明は、酸素を吸着した前記酸素吸着剤を、次の改質運転時に、改質用燃料で還元するので、特別な還元剤が不要である。

【0098】

第7発明は、バーナ排ガスを燃料改質装置に導入する前に、酸素吸着剤で酸素を取り除くので、酸素吸着剤の設置位置を燃料改質装置の外部で自由に定めることができる。

【0099】

第8発明は、バーナ排ガスを燃料改質装置内のCO変成触媒層に導入する前に、酸素吸収剤で酸素を取り除くので、酸素吸着剤はCO変成触媒層の上流側の高温ガスで加熱され、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要となる。

【0100】

第9発明は、バーナ排ガスを燃料改質装置内の改質触媒層に導入する前に、酸素吸収剤で酸素を取り除くので、酸素吸着剤は燃料改質層に設けられたバーナにより加熱され、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要となる。

【0101】

第10発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料改質装置のバーナ排ガスを酸素吸収液に通して酸素を取り除くことで、不活性ガスを生成するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロ）の不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージでCO変成用のLTS触媒を劣化させることがない。

【0102】

第11発明は、酸素吸収液が NaSO_3 であるから、酸素を良く吸収することができる。酸素を吸収した後は NaSO_4 となるから肥料として再利用できる。

【0103】

第12発明は、燃料改質装置のバーナを動作させたまま燃料電池システムを停止し、前記酸素吸収液により生成した不活性ガスで残留物質をパージし、その後

、バーナを停止するので、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0104】

第13発明は、酸素を吸収した酸素吸収液を定期的に新しい酸素吸収液に交換するので、常に酸素吸収能力を維持することができる。

【0105】

第14発明の燃料電池システムのパージ方法は、燃料改質装置及び燃料電池を有する燃料電池システムの残留物質を不活性ガスでパージする方法において、燃料電池のアノード排ガスをアミン水溶液に通して CO_2 を吸収させ、その後、アミン水溶液を加熱して CO_2 を取り出すことで、 CO_2 を不活性ガスとするので、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス（ CO_2 ）を生成できる。アミンの CO_2 吸収と CO_2 放散は半永久的な耐久性を持つ。

【0106】

第15発明は、燃料電池システムの運転中に、アノード排ガスをアミン水溶液に通してアノード排ガス中に含まれる CO_2 を吸収させ、燃料電池システムの停止時に、 CO_2 を吸収したアミン水溶液を加熱することで CO_2 を取り出すので、不活性ガス（ CO_2 ）を生成しながらパージを行うことができる。

【0107】

第16発明は、燃料電池システムの停止時に、残留物質を水蒸気でパージし、水蒸気によるパージの終了後に燃料改質装置のバーナに空気のみ流し、燃料改質装置の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げ、次いで、残留物質を不活性ガスでパージするので、パージが短時間で済み、また、不活性ガス（ CO_2 ）は少量で良く、アミン水溶液も僅かで良い。また、水蒸気によるパージで残った水分も空気除去できるから、不活性ガス（ CO_2 ）はより少量で済む。

【0108】

第17発明は、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻すので、バーナ用燃料に再利用することができる。

【0109】

第18発明は、アミン水溶液から取り出した CO_2 中の水分を回収し、アミン

水溶液に戻すので、アミン水溶液に外部から水分を補給する必要がなくなる。

【0110】

第19発明は、残留物質を、まず水蒸気でパージし、次いで不活性ガスでパージするので、パージが短時間で済み、また、不活性ガスが少量で良い。更に、酸素吸着剤、酸素吸収液、アミン水溶液も僅かで良い。

【0111】

第20発明は、水蒸気で残留物質をパージする際、機内の酸化を防止するに足る微量だけ、改質対象の燃料を水蒸気に混入させるので、機内が水蒸気で酸化されることがない。

【0112】

第21発明は、燃料電池システムを起動する際、最初は、燃料改質装置のバーナのみ動作させて燃料改質装置を昇温させ、燃料改質装置の昇温途中で、水蒸気に機内の酸化を防止するに足る微量だけ改質対象の燃料を混入させ、燃料改質装置の昇温完了後、改質対象の燃料を燃料電池の動作に応じて供給するので、燃料改質装置の昇温が早く、また機内が水蒸気で酸化されることがない。

【0113】

第22発明の燃料電池システムは、燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、燃料改質装置のバーナ排ガスを燃料改質装置内へ導入する管路と、バーナ排ガスから酸素を取り除いて不活性ガスを生成させるための酸化還元可能な酸素吸着剤とを具備するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロの）不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージでCO変成用のLTS触媒を劣化させることがない。酸素吸着剤は酸素吸着後、還元することにより何回も再使用可能である。更に、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0114】

第23発明は、酸素吸収剤がクロムCr、マンガンMn、鉄Fe、コバルトCo、ニッケルNi、銅Cu、亜鉛Znのいずれか1種またはCu/Zn混合物など2種以上の組み合わせであるから、酸素を良く吸着することができる。

【0115】

第24発明は、酸素を吸着した酸素吸着剤を還元する手段を具備するので、酸素吸着剤を何回も再使用することができる。

【0116】

第25発明は、酸素吸着剤を燃料改質装置の外部の管路に設置することにより、不活性ガス生成手段を構成するので、不活性ガス生成手段の設置場所が自由である。

【0117】

第26発明は、酸素吸着剤が燃料改質装置内の改質触媒層とCO変成触媒層との間に設置されているので、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要である。

【0118】

第27発明は、酸素吸着剤が燃料改質装置内の改質触媒層の上流に設置されているので、酸素により劣化する触媒であっても、改質触媒として使用することができる。また、酸素吸着剤は、改質触媒層に付設されたバーナにより加熱されるので、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要となる。

【0119】

第28発明は、酸素吸着剤が燃料改質装置内の改質触媒層に混合されているので、酸素吸着剤を加熱する格別の手段が不要である。

【0120】

第29発明の燃料電池システムは、燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、酸素吸収液を含み、この酸素吸収液により燃料改質装置のバーナ排ガスから酸素を取り除く不活性ガス生成手段を具備するので、従来に比べて酸素が少ない（実質的にゼロの）不活性ガスを生成できる。従って、不活性ガスによるパージでCO変成用のLTS触媒を劣化させることがない。また、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0121】

第30発明は、酸素吸収液がNaSO₃であることから、酸素を良く吸収することができる。酸素を吸収した後はNaSO₄となるから肥料として再利用できる。

【0122】

第3.1発明の燃料電池システムは、燃料改質装置と燃料電池を具備する燃料電池システムにおいて、アミン水溶液及びこのアミン水溶液を加熱する加熱手段を含み、アミン水溶液で燃料電池のアノード排ガスから CO_2 を吸収し、加熱手段でアミン水溶液を加熱して CO_2 を採り出す不活性ガス生成手段を具備するので、従来に比べて酸素がゼロの不活性ガス(CO_2)を生成できる。アミンの CO_2 吸収と CO_2 放散は半永久的な耐久性を持つ。更に、不活性ガスを生成しながらパージを行うことができる。

【0123】

第3.2発明は、アミン水溶液に通したガスをアミン水溶液に通さなかった残りのアノード排ガスに戻す手段を具備するので、バーナ用燃料に再利用することができる。

【0124】

第3.3発明は、アミン水溶液から取り出した CO_2 を冷却して水分を回収する手段と、回収した水分をアミン水溶液に戻す手段を具備するので、アミン水溶液に外部から水分を補給する必要がなくなる。

【0125】

第3.4発明は、前記残留物質を水蒸気でパージする手段を具備するので、パージが短時間で済み、また、不活性ガスが少量で良い。更に、酸素吸着剤、酸素吸収液、アミン水溶液も僅かで良い。

【0126】

第3.5発明は、機内の酸化を防止するに足りる微量だけ改質対象の燃料を水蒸気に混入させる手段を具備するので、機内が水蒸気で酸化されることがない。

【0127】

第3.6発明は、水蒸気によるパージの終了後から不活性ガスによるパージの開始までの間に燃料改質装置のバーナに空気のみ流し、燃料改質装置の温度を水蒸気によるパージ終了時よりも下げる手段を具備するので、 CO_2 （不活性ガス）によるパージを好適に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第 1 の実施の形態を示す図である。

【図 2】

酸素吸着及還元の実験装置の例を示す図である。

【図 3】

酸素吸着試験時の酸素吸着剤出口ガス中の酸素濃度変化を示す図である。

【図 4】

本発明の第 2 の実施の形態を示す図である。

【図 5】

本発明の第 3 の実施の形態を示す図である。

【図 6】

本発明の第 4 の実施の形態を示す図である。

【図 7】

本発明の第 5 の実施の形態を示す図である。

【図 8】

本発明の第 5 の実施の形態であって、水吸着剤を用いる場合を示す図である。

【図 9】

本発明の第 5 の実施の形態であって、改質触媒と酸素吸着剤の混合層を用いる場合を示す図である。

【符号の説明】

- 1 燃料改質器
- 2 CO変成触媒器
- 3 PROX触媒器
- 4 燃料電池
- 5 A、5 B、5 C 不活性ガス生成装置
- 6 燃料
- 7 改質触媒層
- 8、9、12、13、17、24、30 a、32、37 a、37 c、38、39 a、45 a、50 a 弁
- 10 パーナ

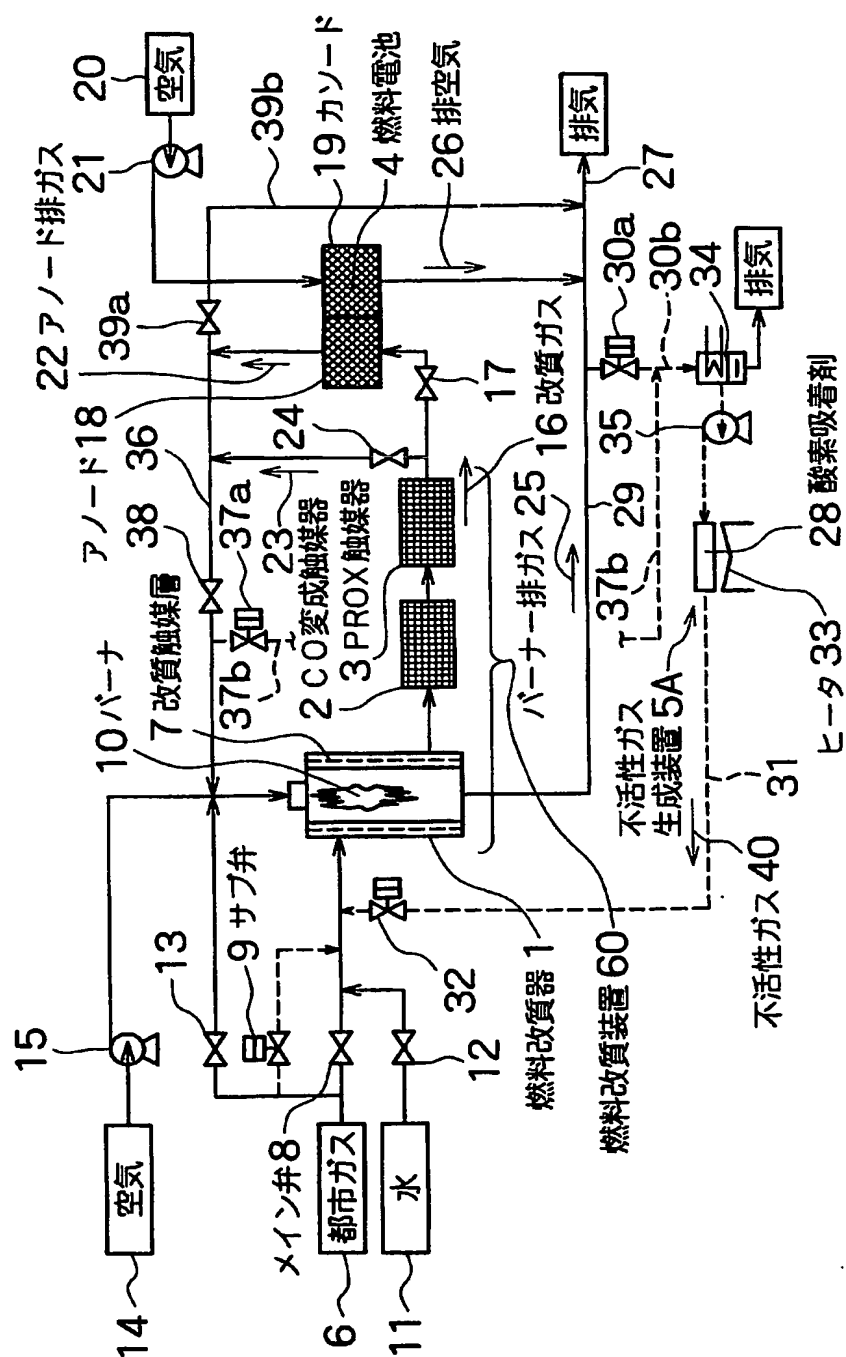
- 11 水
- 14、20 空気
- 15、21、35 ポンプ
- 16 改質ガス
- 18 アノード
- 19 カソード
- 22 アノード排ガス（使用後の改質ガス）
- 23 未使用の改質ガス
- 25 バーナ排ガス
- 26 カソード排空気
- 27 システム排ガス路
- 28 酸素吸着剤
- 29 バーナ排ガス路
- 30b、31、37b、39、45b、50b 管路
- 33 ヒータ
- 34 凝縮器
- 36 アノード排ガス路
- 40 不活性ガス
- 41 酸素吸収液
- 42 容器
- 43 アミン水溶液
- 44 圧力調整弁
- 52 水吸着剤
- 54 改質触媒と酸素吸着剤の混合層
- 60 燃料改質装置

【書類名】

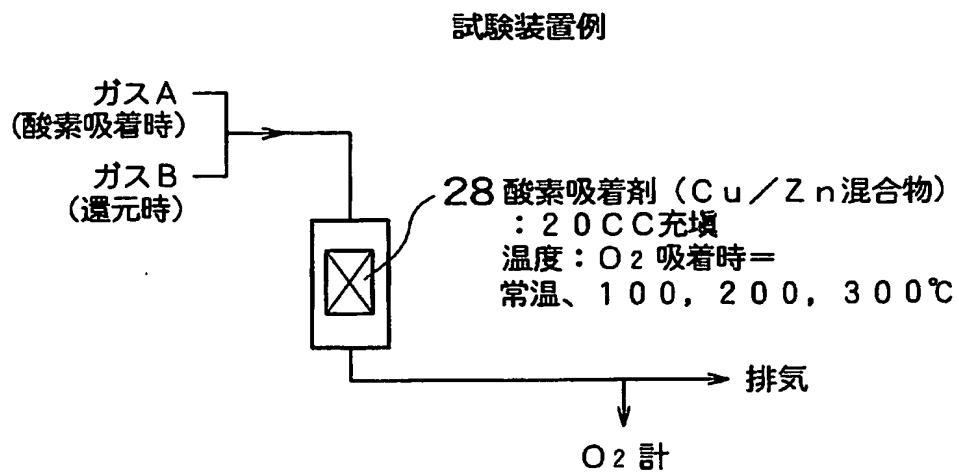
図面

【圖 1】

第1の実施の形態

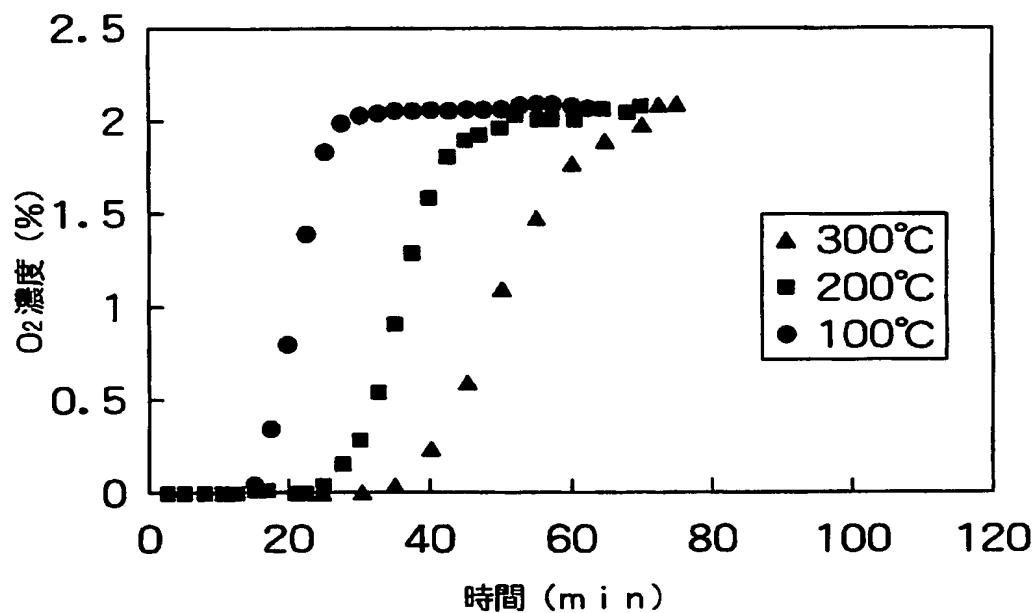


【図 2】



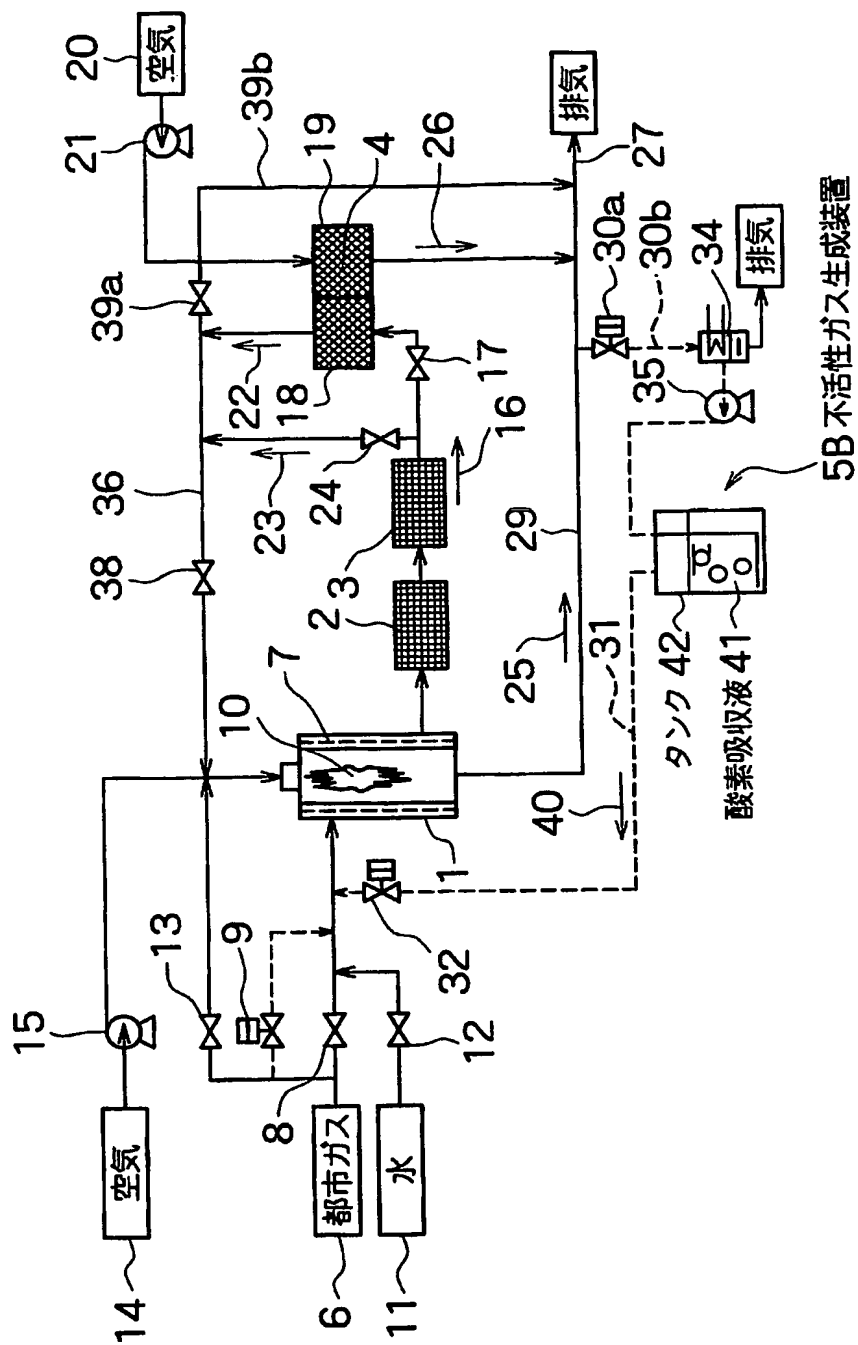
【図 3】

試験時の酸素吸着剤出口ガス中 O₂ 濃度変化

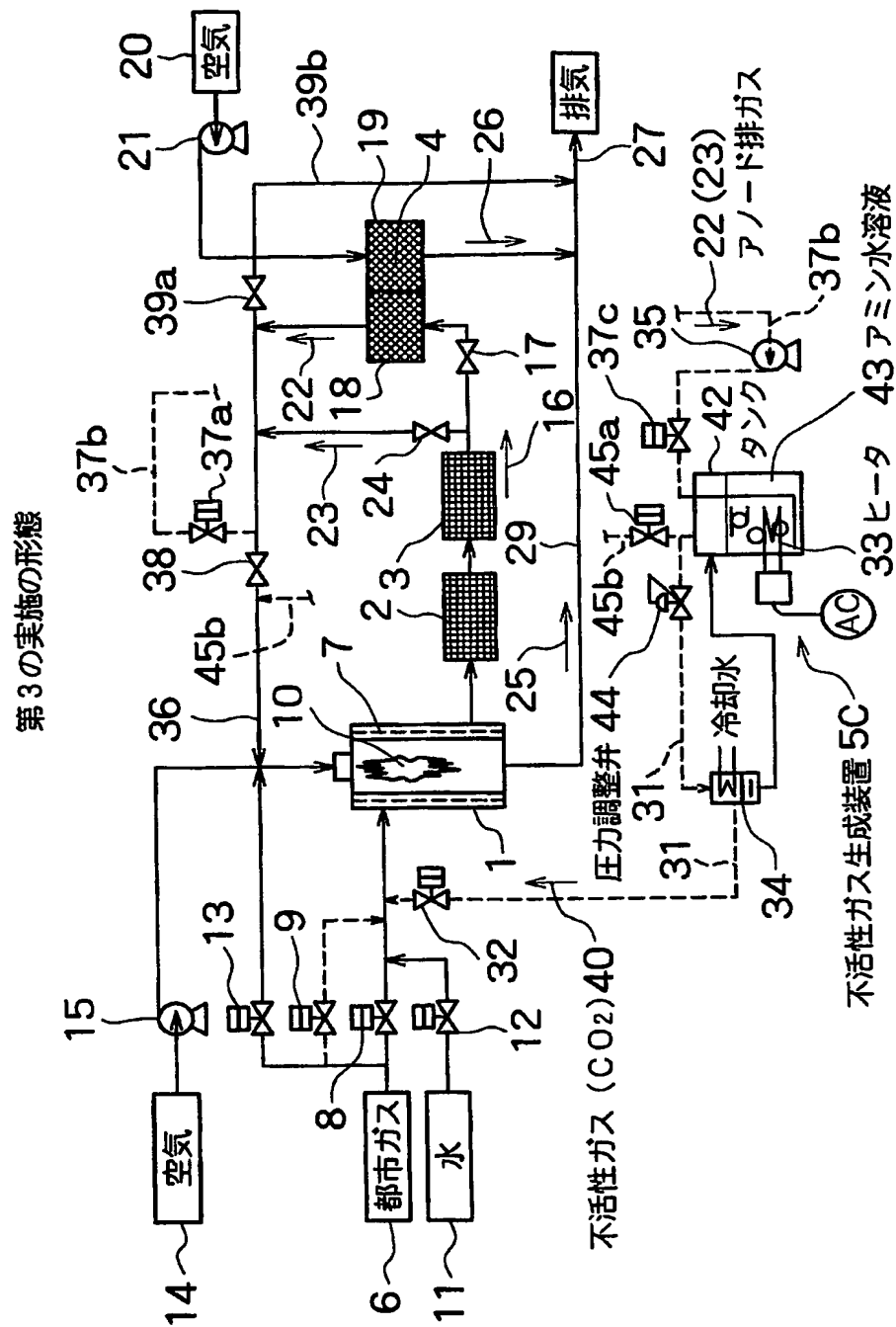


【図 4】

第2の実施の形態

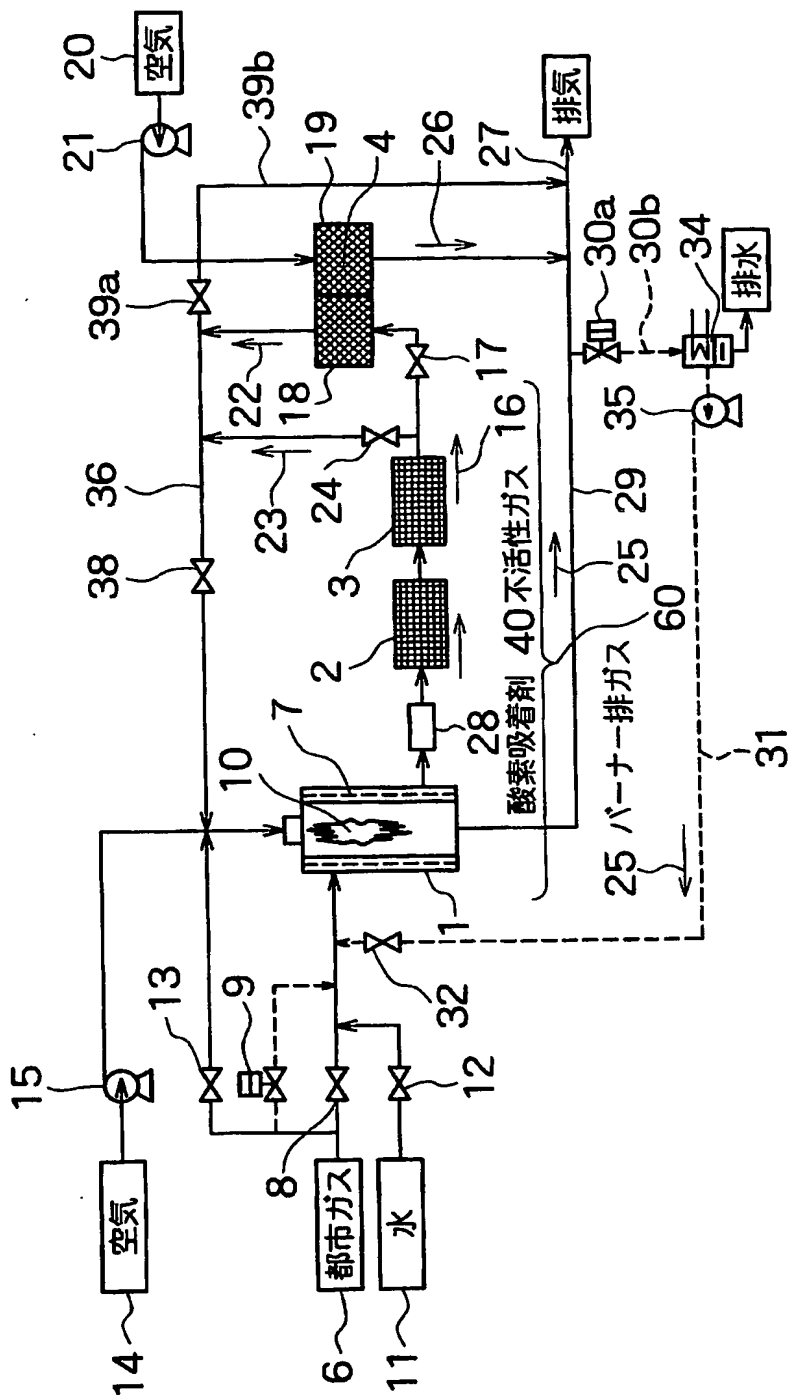


【図 5】



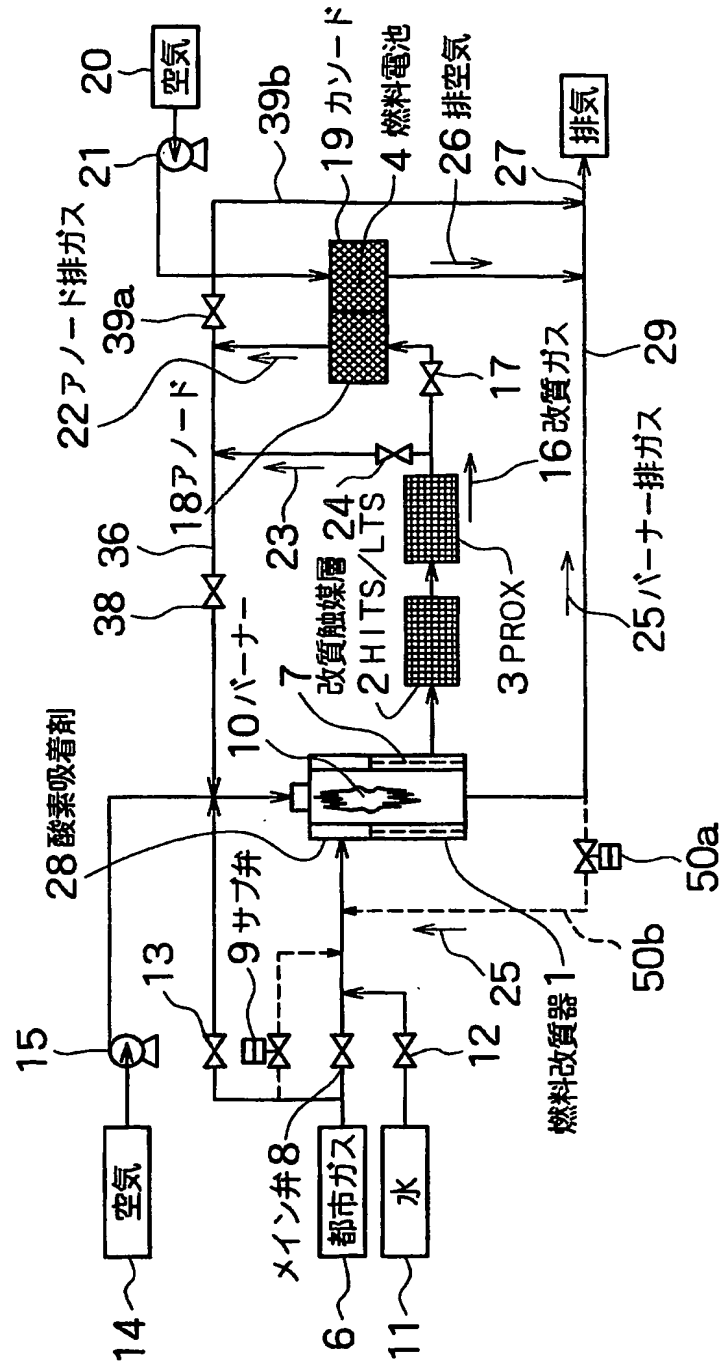
【図 6】

第 4 の実施の形態

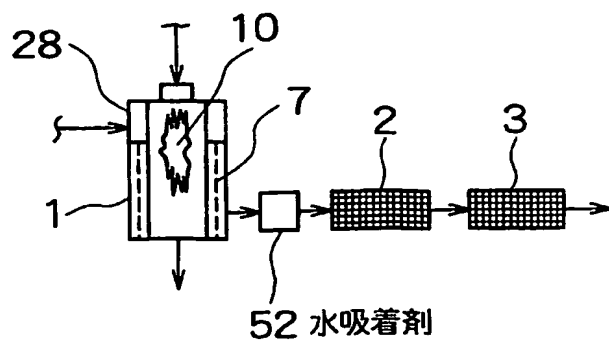


【図 7】

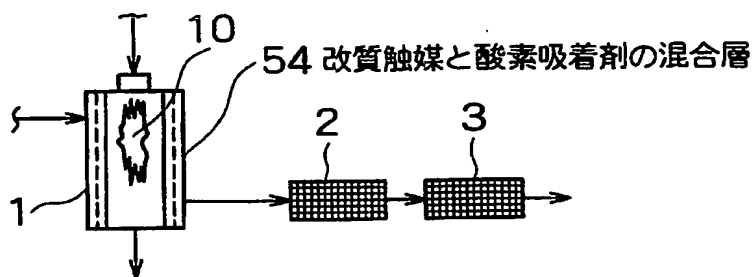
第5の実施の形態



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池システム内に酸素を残留させることなくパージを行うことができる燃料電池システム及びそのパージ方法を提供する。

【解決手段】 燃料改質装置 60 及び燃料電池 4 を有する燃料電池システムにおいて、前記燃料改質装置 60 のバーナ排ガス 25 に酸化還元可能な酸素吸着剤 28 を加えて酸素を取り除くことで不活性ガス 40 を生成し、この不活性ガス 40 で燃料電池システム内の残留物質をパージすることを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-198615
受付番号	50200996295
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月 8日

次頁無

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成15年 4月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-198615
【補正をする者】
 【識別番号】 000006208
 【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078499
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 光石 俊郎
 【電話番号】 03-3583-7058

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 野島 繁

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 安武 聡信

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 渡邊 悟

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 米村 将直

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 大本 節男

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 石橋 直彦

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 藤川 圭司

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 近藤 正實

【その他】 8名の発明者のうち、「渡邊 悟」を錯誤により「渡辺 悟」と誤記してしまいました。

【提出物件の目録】

【物件名】 委任状 1

【提出物件の特記事項】 手続補足書により提出

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-198615
受付番号	50300701863
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成 15 年 6 月 5 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

000006208

【住所又は居所】

東京都港区港南二丁目 16 番 5 号

【氏名又は名称】

三菱重工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100078499

【住所又は居所】

東京都港区赤坂 1-9-15 日本短波放送会館
内

【氏名又は名称】

光石 俊郎

次頁無

特願 2002-198615

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006208]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名

三菱重工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南二丁目16番5号

氏 名

三菱重工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.